

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110152

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-295239

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 27.09.2000

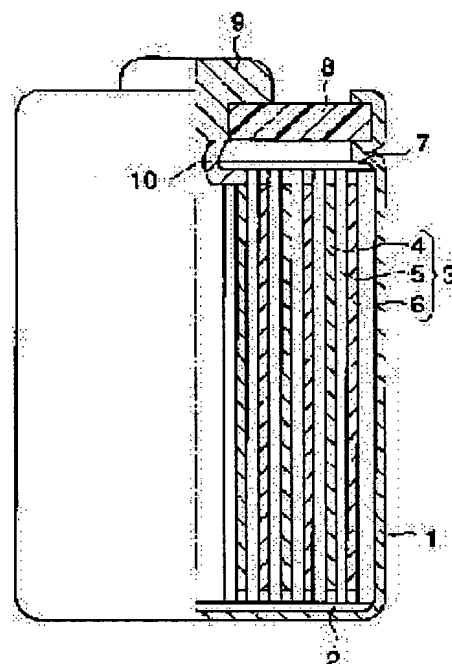
(72)Inventor : INAGAKI HIROTAKE
TAKAMI NORIO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-capacity nonaqueous electrolyte secondary battery with improved charge/discharge characteristics and, especially, high-rate discharge efficiency.

SOLUTION: There are provided a positive electrode 4, a negative electrode 6 which comprises an negative electrode mix layer comprising a negative electrode active material which electrochemically doping/dedoping alkali metal and a current collector carrying the negative electrode mix layer, and a nonaqueous electrolyte. The negative electrode active material comprises compound particle containing at least one kind of element selected among Fe, Co, and Ni as well as at least one kind of element selected among Al, Si, Sn, and Sb, and a conductive particle layer which is formed at least at a part of the surface of the compound particle and comprises at least one kind selected among Ag, Ni, and Cu.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



JP-A-2007-10152
published on April 12, 2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-110152
(P2002-110152A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38 Z 5 H 0 2 9
	4/02		4/02 D 5 H 0 5 0
	4/62		4/62 Z
	10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-295239 (P2000-295239)

(22) 出願日 平成12年9月27日 (2000. 9. 27)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 稲垣 浩貴

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

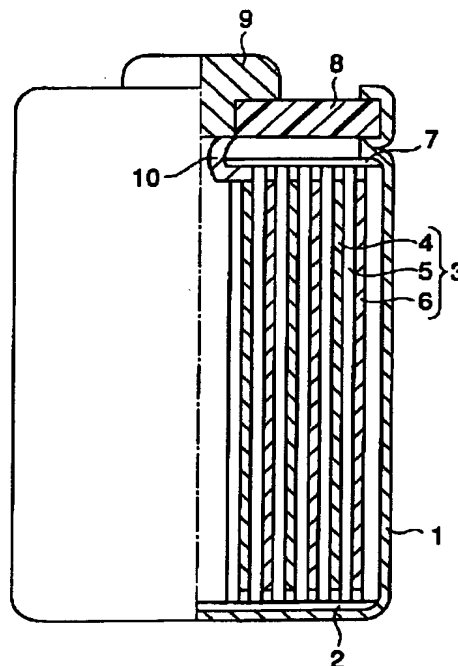
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電特性、特にハイレート放電効率が向上された高容量な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極4と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する負極6と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極活物質は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物粒子と、前記化合物粒子の表面の少なくとも一部に形成され、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる導電性粒子層とを備えることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記負極活物質は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物粒子と、前記化合物粒子の表面の少なくとも一部に形成され、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる導電性粒子層とを備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記負極活物質は、表面の少なくとも一部に導電性粒子層が形成された化合物一次粒子で構成された二次粒子を含み、

前記化合物一次粒子は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物から形成され、かつ前記導電性粒子層は、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種から構成されることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記導電性粒子層の粒子の平均粒径は、1nm以上、1μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記負極合剤層中の前記導電性粒子の含有量は、0.1重量%以上、10重量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物、炭素材料などを負極活物質に用いた非水電解質二次電池は、高エネルギー密度電池として期待され、盛んに研究開発が進められている。

【0003】上記非水電解質二次電池の中でも、正極活物質として LiCoO_2 または LiMn_2O_4 を含む正極と、負極活物質としてリチウムを吸蔵・放出する炭素材料を含む負極とを備えたリチウムイオン電池は、負極の微粉化が生じ難く、かつ長寿命と高い安全性を得られるため、広く実用化されている。

【0004】しかしながら、リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物を負極活物質として含む二次電池

は、未だ実用化されていない。リチウム金属を負極活物質に用いると、非水電解液とリチウム金属との反応によるリチウムの劣化と、充放電の繰り返しによるデンドライト状（樹枝状）のリチウムの発生による脱離が起きるため、内部短絡の発生並びにサイクル寿命の低下という問題が生じるからである。一方、リチウム-アルミニウム合金のようなリチウム合金を含む負極を備えた二次電池は、非水電解液と負極との反応が抑制されて充放電効率が改善されるものの、深い充放電を繰り返すと負極が微粉化するため、長寿命を得られなくなる。

【0005】負極容量をより一層向上させる観点から、負極活物質として酸化物などのカルコゲン化合物を用いる提案がなされている。例えば、特開平7-122274号公開公報及び特開平7-235293号公開公報には、 SnO または SnO_2 を負極活物質として含む負極を備えた二次電池が開示されている。一方、特開平7-288123号公報には、 SnSiO_3 、 $\text{SnSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ などの非晶質酸化物を負極活物質として含む負極を備えた二次電池が開示されている。

【0006】しかしながら、これら公報に記載された負極活物質を含む負極を備えた二次電池は、放電容量及びサイクル寿命が十分なものではない。また、負極の高容量化が進むと、使用（放電）時の電流密度が増加するため、大電流（ハイレート）放電した際に高容量が得られ難くなる傾向があるが、前記公報に記載された二次電池は、ハイレート放電特性も十分なものではない。

【0007】ところで、負極にリチウム挿入化合物として金属酸化物などを用いる場合、金属酸化物自体の導電性が充分でないことから、ハイレート充電でリチウムイオンを均一に挿入させるために、導電材としてアセチレンブラックや黒鉛カーボン等を添加・併用することが不可欠である。しかしながら、これらの導電材の電気伝導度は $10^3 \sim 10^4 \text{ S/cm}$ の範囲であり、金属に比べて2～4桁も低いため、カーボン系導電材のみでハイレート使用に耐えうる充分な電気伝導を付与することがさらに困難になる。

【0008】このような問題に対しては、活物質にAg等の電気伝導度の高い金属粒子を混ぜて導電性を高め、ハイレート特性を改善する方法が提案されているが、やはりAg粒子を均一に混合することが難しく、充分な特性を引き出すことができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、充放電特性、特にハイレート放電効率が向上された高容量な非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

10

20

30

40

50

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極活物質は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物粒子と、前記化合物粒子の表面の少なくとも一部に形成され、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる導電性粒子層とを備えることを特徴とするものである。

【0011】本発明に係る別な非水電解質二次電池は、正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極活物質は、表面の少なくとも一部に導電性粒子層が形成された化合物一次粒子で構成された二次粒子を含み、前記化合物一次粒子は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物から形成され、かつ前記導電性粒子層は、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種から構成されることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備える。以下、正極、負極及び非水電解質について説明する。

【0013】(1) 正極

この正極は、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物をアルミニウム箔などの集電体に塗布、乾燥、プレスすることにより作製される。

【0014】前記正極活物質は、種々の酸化物、硫化物が挙げられる。例えば、二酸化マンガンを(MnO_2)、リチウムマンガ複合酸化物(例えば $LiMn_2O_4$ または $LiMnO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物(例えば $LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物($LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば $LiNi_{1-x}Co_xO_2$)、リチウムマンガコバルト複合酸化物(例えば $LiMn_xCo_{1-x}O_2$)、バナジウム酸化物(例えば V_2O_5)などが挙げられる。また、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料も挙げられる。中でも、電池電圧が高いリチウムマンガ複合酸化物($LiMn_2O_4$)、リチウムニッケル複合酸化物($LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物($LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物($LiNi_{1-x}Co_xO_2$)、リチウムマ

ンガンコバルト複合酸化物($LiMn_xCo_{1-x}O_2$)が好ましい。

【0015】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0016】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

【0017】前記正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質80~95重量%、導電剤3~20重量%、結着剤2~7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0018】(2) 負極

この負極は、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する。

【0019】前記負極活物質は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物粒子と、前記化合物粒子の表面の少なくとも一部に形成され、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる導電性粒子層とを有する。

【0020】ここでいう化合物粒子には、一次粒子及び二次粒子が包含される。

【0021】特に、表面の少なくとも一部に導電性粒子層が形成された一次粒子で構成された二次粒子を負極活物質とすることが好ましい。かかる二次粒子によると、負極活物質の電気伝導度を著しく向上させることができるため、二次電池のハイレート特性をより向上することができる。特に好ましいのは、前記二次粒子の表面の少なくとも一部に導電性粒子層が形成されていると共に、前記二次粒子を構成する一次粒子間の間隙の少なくとも一部に導電性粒子が存在しているものである。

【0022】前記化合物は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をMとし、かつAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をXとした際に、 MX_a (原子比aは $0.2 \leq a \leq 6$ で、より好ましい範囲は $0.8 \leq a \leq 3.2$ である)で表わされる組成を有することが好ましい。かかる組成を有する化合物は、二次電池の放電容量及びサイクル寿命をより向上することができる。

【0023】前記化合物としては、Sb元素を含むものが好ましい。Sbを含有する化合物は、負極容量及びサイクル寿命をさらに向上することができる。中でも、アンチモン化合物が望ましい。アンチモン化合物の中でも、 $CoSb_3$ 、 $CoSb_2$ 、 $CoSb$ 、 $NiSb_3$ 、 $NiSb$ 、 $FeSb_3$ 、 $FeSb$ が好ましい。

【0024】前記導電性粒子層は、Agを含有していることが好ましい。Agを含む導電性粒子層は、ハイレー

ト放電特性をさらに向上することができる。

【0025】前記導電性粒子層を構成する導電性粒子の平均粒径は、1nm以上、1μm以下にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。平均粒径を1nm未満にすると、導電性粒子自体の電気伝導度が低下し、高いハイレート特性が得られなくなる恐れがある。一方、平均粒径が1μmを超えると、負極活物質の電気伝導度が不足して高いハイレート特性が得られなくなる恐れがある。平均粒径のより好ましい範囲は、10nm以上、300nm以下である。

【0026】前記負極合剤層中の前記導電性粒子層の含有量は、0.1重量%以上、10重量%以下にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。導電性粒子層の含有量を0.1重量%未満にすると、負極活物質の電気伝導度を十分に向上させることが困難になる恐れがある。一方、導電性粒子層の含有量が10重量%を超えると、負極活物質の容量が低下する恐れがある。導電性粒子層の含有量のさらに好ましい範囲は、0.3重量%以上、3重量%以下である。

【0027】前記負極活物質は、例えば、以下に説明する方法で作製される。まず、目的組成物に合わせて、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の粉末を混合し、不活性ガス雰囲気下、還元雰囲気下または真空中で200~1000℃の温度で熱処理する。200℃より低温での熱処理では、反応して化合物を形成するまでに長時間を要するため生産性に乏しく、1000℃を越える高温では、Sn、Sbのような蒸気圧の高い元素の蒸発散逸が著しく、熱処理後の組成が粉末混合時の組成と大きく異なる恐れがある。

【0028】このようにして得られた粉末は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物の二次粒子から主に構成される。次いで、得られた粉末を硝酸銀水溶液か、硝酸ニッケル水溶液、もしくは硝酸銅水溶液に浸漬すると、二次粒子の表面並びに二次粒子を構成する一次粒子の表面に、Ag、NiまたはCuが吸着する。これを乾燥し、焼成すると、表面の少なくとも一部にAg、Ni及びCuよりなる群から選択される少なくとも1種類からなる導電性粒子層が形成された化合物一次粒子を接合したものからなる二次粒子が得られる。また、この方法によると、二次粒子に含まれる導電性粒子の平均粒径を1nm以上、1μm以下の範囲内にすることができる。

【0029】前記負極は、例えば、前記負極活物質、導電材及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、銅箔などの金属箔に塗布、乾燥、プレスすることにより作製される。

【0030】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができ

る。

【0031】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、エチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などが挙げられる。

【0032】前記負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質70~95重量%、導電剤0~25重量%、結着剤2~10重量%の範囲にすることが好ましい。

【0033】(3) 非水電解質

前記非水電解質としては、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液状非水電解質、高分子材料と非水溶媒と電解質を複合化したゲル状非水電解質、高分子材料に電解質を保持させた固体非水電解質、リチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質等を挙げることができる。中でも、種々の特性により、液状非水電解質を用いることが好ましい。

【0034】非水溶媒としては、公知の非水溶媒を用いることができ、エチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネートや、環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒(以下第2の溶媒)との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【0035】第2の溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテルとしてテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、鎖状エーテルとしてジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが挙げられる。

【0036】電解質としては、アルカリ塩が挙げられるが、とくにリチウム塩が好ましい。リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化ヒ素リチウム(LiAsF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)などが挙げられる。特に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)が好ましい。

【0037】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2モル/Lとすることが好ましい。

【0038】前記ゲル状非水電解質は、例えば、非水溶媒と電解質を高分子材料に溶解し、熱処理等によりゲル化させることにより調製される。前記高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリエチレンオキシド(PECO)などの単量体の重合体または前記単量体と他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0039】前記固体電解質は、電解質を高分子材料に溶解し、固体化することにより調製される。前記高分子

材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリエチレンオキシド(PEO)などの単量体の重合体または前記単量体と他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0040】前記無機固体電解質としては、リチウムを含有したセラミック材料等を挙げることができる。中でも、 Li_2N 、 Li_2PO_4 、 $-Li_2S-SiS_2$ ガラスなどが挙げられる。

【0041】非水電解質として、液状非水電解質もしくはゲル状非水電解質を使用する際、正極と負極の間にセバレータを介在させることが好ましい。かかるセバレータとしては、例えば、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを挙げることができる。

【0042】本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を図1を参照して詳細に説明する。

【0043】例えば、ステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1に収納されている。前記電極群3は、正極4、セバレータ5、負極6及びセバレータ5を積層した帯状物を前記セバレータ5が外側に位置するように渦巻き状に捲回した構造になっている。

【0044】前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に配置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央に嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0045】なお、前述した図1において、円筒形非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、角型非水電解質二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器内に収納される電極群は、渦巻形に限らず、正極、セバレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【0046】また、前述した図1においては、金属缶からなる外装体を使用したか、フィルム材からなる外装体を使用しても良い。フィルム材としては、熱可塑性樹脂層とアルミニウム層を含むラミネートフィルムが好ましい。

【0047】以上説明した本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極活物質は、Fe、Co

及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物粒子と、前記化合物粒子の表面の少なくとも一部に形成され、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる導電性粒子層とを有することを特徴とするものである。

【0048】このような二次電池によれば、化合物粒子と導電性粒子との接合強度(接着強度)を向上することができるため、負極活物質の電気伝導度を向上することができる。その結果、高容量で、かつ高レート放電特性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0049】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を含む負極合剤層及び前記負極合剤層が担持される集電体を有する負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極活物質は、表面の少なくとも一部に導電性粒子層が形成された化合物一次粒子で構成された二次粒子を含み、前記化合物一次粒子は、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物から形成され、かつ前記導電性粒子層は、Ag、Ni及びCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種から構成されることを特徴とするものである。

【0050】このような二次電池によれば、導電性粒子と化合物の接合強度を向上できると共に、導電性粒子層を化合物二次粒子の表面のみならず、内部にも分散させることができるため、負極活物質の電気伝導度を著しく向上することができる。その結果、非水電解質二次電池の放電容量及びハイレート放電特性をより一層向上させることができる。

【0051】本発明に係る非水電解質二次電池において、導電性粒子の平均粒径を1nm以上、1μm以下にすることによって、負極活物質の電気伝導度をより向上することができるため、非水電解質二次電池の放電容量及びハイレート放電特性をより一層向上させることができる。

【0052】本発明に係る非水電解質二次電池において、前記負極合剤層中の前記導電性粒子の含有量を0.1重量%以上、10重量%以下にすることによって、導電性粒子を配合すること起因する負極容量低下を最小限に抑えつつ、負極活物質の電気伝導度を向上することができるため、非水電解質二次電池の放電容量及びハイレート放電特性をより一層向上させることができる。

【0053】また、本発明に係る負極活物質の製造方法、すなわち、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とAl、Si、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物粉末を、硝酸銀、硝酸ニッケル及び硝酸銅よりなる群から選ばれる1種類以上の硝酸塩の水溶液に浸漬し、

乾燥させた後、焼成することによって、電気伝導度の高い負極活物質を簡便に再現性良く作製することができる。

【0054】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明するが、発明の趣旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0055】実施例1

<正極の作製>まず、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末91重量%と、アセチレンブラック2.5重量%と、グラファイト3重量%と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 4重量%と、N-メチルピロリドン (NMP) 溶液とを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度が3.0 g/cm^3 の正極を作製した。

【0056】<負極の作製>純度99.9%、平均粒径20 μm のCo粉末とSb粉末を、原子当量比で1:1になるように混合し、Vミキサーを用いて十分攪拌した。十分に攪拌した混合粉末をアルミナ坩堝に充填し、アルゴンガス気流中、560℃で24時間熱処理し、これらの粉末を反応させた。熱処理した物質をXRD分析したところ、CoSb₂相のピークのみが確認され、この物質がCoSb₂単相であることが分かった。反応して凝集した反応物を珽瑯乳鉢を用いて粉碎し、平均粒径10 μm のCoSb₂合金粉末を得た。得られたCoSb₂合金粉末をAgNO₃溶液中へ浸漬後、粉末を乾燥し、200℃で焼成することにより負極活物質粉末を得た。

【0057】得られた粉末をSEM-EDXにより分析したところ、負極活物質粉末が図2及び図3の模式図に示すような構成を有していることを確認した。すなわち、CoSb₂二次粒子11の表面には、平均粒径が3nmのAg粒子の層12が形成されている。また、この二次粒子11を構成する一次粒子13同士は、この一次粒子13間に存在するAg粒子層12で接合されている。このような二次粒子11は、グラファイト及びアセチレンブラックからなる炭素材料粒子14 (カーボン系導電剤14) と接触している。

【0058】このCoSb₂合金粉末85重量%に、グラファイト5重量%と、アセチレンブラック3重量%と、PVdF7重量%と、NMP溶液とを加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ12 μm の銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、負極合剤層が集電体に担持された構造の負極を作製した。負極合剤中のAg粒子層の含有量は、1重量%であった。

【0059】<電極群の作製>前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記

負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【0060】<非水電解液の調製>エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の混合溶媒に (混合体積比率1:2) に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

【0061】前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0062】実施例2~17

下記表1に示す組成になるように元素を選択し、Vミキサーを用いて十分攪拌した。十分に攪拌した混合粉末をアルミナ坩堝に充填し、アルゴンガス気流中、400℃~700℃で24~100時間熱処理し、これらの粉末を反応させ、下記表1に示す組成を有する合金粉末を得た。反応により凝集した反応物を珽瑯乳鉢を用いて粉碎し、平均粒径10 μm の合金粉末を得た。得られた合金粉末を、付着させようとする金属の硝酸塩水溶液中へ浸漬後、粉末を乾燥し、150℃~250℃で焼成することにより負極活物質粉末を得た。

【0063】比較例1~4

実施例1~4と同様な組成の合金粉末に平均粒径が5 μm のAg粉末またはCu粉末を添加し、攪拌することにより混合粉末を得た。得られた混合粉末を負極活物質として用いること以外は、前述した実施例1と同様にして負極を作製した。負極合剤中のAg粉末またはCu粉末の含有量は、実施例1と同様な1重量%とした。

【0064】比較例1の負極活物質粉末をSEM-EDXにより分析したところ、負極活物質粉末が図4及び図5の模式図に示すような構成を有していることを確認した。すなわち、CoSb₂二次粒子15の表面には、平均粒径が5 μm のAg粒子16が分散している。このような二次粒子15は、グラファイト及びアセチレンブラックからなる炭素材料粒子14 (カーボン系導電剤14) と接触している。

【0065】得られた負極を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして非水電解質二次電池を組み立てた。

【0066】比較例5~8

実施例1~4と同様な組成の合金粉末のみを負極活物質として用いること以外は、前述した実施例1と同様にして負極を作製した。

【0067】得られた負極を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして非水電解質二次電池を組み立てた。

【0068】得られた実施例1~17及び比較例1~8の電池を0.5Cで4Vの定電圧充電を3時間行った後、0.5C放電 (放電終止電圧2.4V) での容量と、1Cおよび3Cでの容量を求めた。以上の結果を表

1及び表2にまとめた。

【0069】

*【表1】

*

	負極活物質 (化合物／導電性粒子)	0.5C 放電容量 [mAh]	1.0C 放電容量 [mAh]	3.0C 放電容量 [mAh]
実施例1	CoSb ₃ /Ag	650	635	600
実施例2	NiSb ₂ /Cu	600	585	550
実施例3	FeSn ₂ /Cu	800	770	720
実施例4	Sb ₂ O ₃ /Ag	500	480	440
比較例1	CoSb ₃ +Ag粒子	650	600	550
比較例2	NiSb ₂ +Cu粒子	600	565	500
比較例3	FeSn ₂ +Cu粒子	800	750	650
比較例4	Sb ₂ O ₃ +Ag粒子	500	450	400
比較例5	CoSb ₃	650	585	510
比較例6	NiSb ₂	600	540	450
比較例7	FeSn ₂	800	720	600
比較例8	Sb ₂ O ₃	500	425	350

【0070】

※ ※【表2】

	負極活物質 (化合物／導電性粒子)	0.5C 放電容量 [mAh]	1.0C 放電容量 [mAh]	3.0C 放電容量 [mAh]
実施例5	CoSb ₂ /Ni	650	640	610
実施例6	CoSb/Cu	500	480	430
実施例7	NiSb ₂ /Ag	630	620	600
実施例8	NiSb/Cu	490	480	450
実施例9	FeSb ₂ /Ni	600	580	550
実施例10	FeSb/Ag	480	460	420
実施例11	Fe ₃ Al/Cu	400	390	370
実施例12	Ni ₃ Al/Ag	420	400	380
実施例13	NiAl/Ag	500	480	480
実施例14	FeSi ₂ /Ni	600	580	550
実施例15	CoSi ₂ /Ni	650	630	610
実施例16	NiSi ₂ /Ag	640	620	610
実施例17	Ni ₃ Si/Ag	380	370	350

【0071】表1に示すように、実施例1～4の二次電池は、放電レートを1C、3Cと高くした際の放電容量の低下度合いが、比較例1～8に比べて小さいことがわかる。

【0072】これに対し、比較例1～8の二次電池は、3Cの高レートで放電させた際の放電容量が0.5C放電時に比べて100mAh以上低下していることがわかる。

【0073】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高容量で、かつハイレート特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分断面図。

【図2】実施例1の非水電解質二次電池に含まれる負極活物質を示す模式図。

【図3】図2の負極活物質を示す拡大断面図。

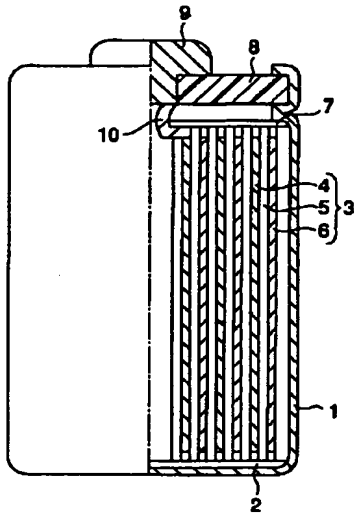
【図4】比較例1の非水電解質二次電池に含まれる負極活物質を示す模式図。

【図5】図4の負極活物質を示す拡大図。

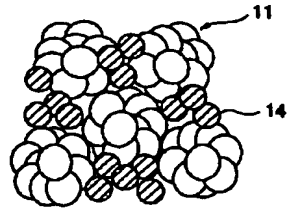
【符号の説明】

- 40 1…外装体、
3…電極群、
4…正極、
5…セパレータ、
6…負極、
8…封口板、
9…正極端子。

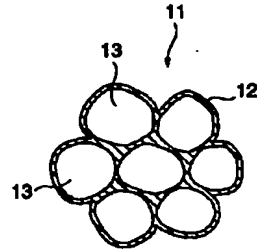
【図1】



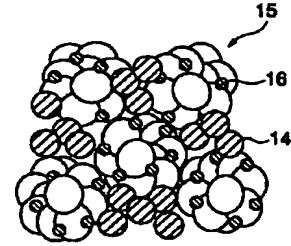
【図2】



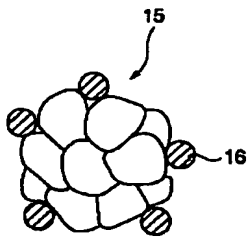
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK02 AK03 AK16
 AL11 DJ08 DJ16 EJ01 HJ01
 HJ05
 5H050 AA02 AA08 BA17 CB11 DA10
 EA03 EA04 EA05 FA17 FA18
 HA01 HA05